

MOLDED POLYESTER ARTICLE HAVING ANTIMICROBIAL PROPERTY

Patent Number: JP62195037

Publication date: 1987-08-27

Inventor(s): ICHIHASHI KUNIO; others: 02

Applicant(s):: KANEBO LTD; others: 01

Requested Patent: JP62195037

Application Number: JP19860037083 19860220

Priority Number(s):

IPC Classification: C08L67/00 ; C08K9/02

EC Classification:

Equivalents: JP6094534B

Abstract

PURPOSE: A molded article, consisting of a hydrophilic copolyester containing zeolite based solid particles holding metal ions having germicidal action and having improved persistency of performance thereof for a long period without variation in antimicrobial performance in molding.

CONSTITUTION: A molded polyester article obtained by adding and blending (A) a metallic zeolite prepared by holding metallic ions having germicidal action, e.g. gold, silver, zinc, etc., in zeolite based solid particles, preferably zeolite having preferably $\geq 150 \text{ m}^2/\text{g}$ specific surface area (based on anhydrous zeolite) and ≤ 14 molar ratio of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ which are zeolite constituent components, (e.g. analcime, zeolite A, etc.) with (B) a hydrophilic copolyester obtained by copolymerizing ethylene terephthalate or butylene terephthalate as a principal component with polyethylene glycol and/or sodium sulfoisophthalate, e.g. just before molding, and molding the resultant blend.

のとならざるを得ない。これに対し、抗菌作用を有する金属イオンをイオン交換能を有する無機系固体粒子に保持せしめて、これを高分子体に付与せしめる方法があり、既に特許昭69-188285号公報にて、ゼオライト系固体粒子と有機高分子体とから成り、該ゼオライト系固体粒子の少なくとも一部に殺菌作用を有する金属イオンを保持せしめる方法が提案されている。この方法は、基本的に抗菌性を有する無機系固体粒子を添加するものである為、抗菌性能の長期安定性に優れる有利さを持つている反面、抗菌性能発揮が成形体表面付近に存在する抗菌性粒子によるものであるから成形体の表面状態により抗菌性能の差を生ずる事があり、特にポリエスチル系成形体の如き吸水性成形体においては、性能にバラツキを生ずるという欠点を有している。

(発明が解決しようとする問題)

オリエチレンテレフタレートに代表される芳香族ポリエスチルは本質的には吸水性である。この為、抗菌性を有する金属イオンを保持したゼオラ

イト系粒子が成形体内に添加混入されても、成形体表面が本質的に吸水化して水分を含せつけず、ゼオライト中の金属イオンが活性化されず、有効に動かない場合がしばしば見られる。例えば、成形体として歯科を考慮した場合、歯科を金属石ケンで洗浄すると、一層の吸水化が進行し、この傾向が助長されて遂には抗菌性能を消失する事がある。又成形体の表面クリーニングの為、有機溶剤で洗浄した後は、表面が不活性となり、抗菌性能が低下する事もある。かかる現象を克服する為種々検討の結果、抗菌性を有する金属-ゼオライト粒子を含有しているポリエスチルを吸水化し、水との親和性を増せば良い事が分った。

本発明は、殺菌作用を有する金属イオンを保持するゼオライト系固体粒子を含有するポリエスチル系成形体において、良好なる抗菌性能を保持せしめ、性能のバラツキを解消せしめる事を目的とするものである。

(問題点を解決する為の手段)

本発明は、殺菌作用を有する金属イオンを保持

-8-

するゼオライト系固体粒子を含有する吸水性共聚オリエチレンテレフタレートからなる成形体にかかるものである。

本発明における金属イオンとしては殺菌効果を有する金属イオン、例えば Ag^+ 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} が代表例として挙げられる。また、殺菌効果を有する金属イオンを単独または2種以上併用して使用することもできる。

ゼオライトは一般に三次元的に発達した格子構造を有するアルミノシリケートであつて、一般に Al_2O_3 を基準にして $XAl_2O_3 \cdot ySiO_2 \cdot zH_2O$ で表わされる。又はイオン交換可能な金属イオンを含むし、通常は1個～2個の金属であり、これはこの銀子位に対応する。一方XおよびYはそれぞれを酸性化し、シリカの子位、これは酸性度の数を表わしている。ゼオライトは、その構造は多孔性、比表面積など多様なる多くの種類のもののが知られている。

しかし本発明で使用するゼオライト系固体粒子は比表面積が $150 m^2/g$ (純水ゼオライト基準)

-4-

以上であって、ゼオライト構成成分の SiO_2/Al_2O_3 モル比は1.4以下が好ましく、1.1以下がより好ましい。

殺菌力を有する金属イオン、たとえば銀、銅および亜鉛の水溶性塩類の溶度はゼオライトとは容易にイオン交換するので、かかる現象を利用して必要とする上記の金属イオンをゼオライトの固定相に保持させることが可能となるからである。例えば、 SiO_2/Al_2O_3 モル比が1.4以下のゼオライトにおいては、殺菌作用を有する金属イオンを一に保持させることが可能である。加えて、ゼオライトの SiO_2/Al_2O_3 モル比が1.4を越えるシリカ比の高いゼオライトの銀、銅アルカリ性は SiO_2 の増大とともに増大するが、一方これの合況にも長時間を要し、経済的にみてかかる高シリカ比率のゼオライトの使用は得策でない。前述した SiO_2/Al_2O_3 は1.4の天然または合成ゼオライトは本発明の適格と考えられる利用分野では、が銀性、銅アルカリ性の点よりみても十分に使用可能であり、また経済的にみても安価であり

母地である。この意味からも $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は 1.4 以下のものが好ましい。従つて、モレキスラーシーブとして知られている $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比の大きなゼオライトは、本発明においては好ましくない。

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比が 1.4 以下のゼオライト素材としては天然または合成品の何れのゼオライトも使用可能である。例えば、天然のゼオライトとしてはアナルシン (Analcime: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 8.6 \sim 5.8$)、チャバサイト (Chabazite: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 8.2 \sim 8.0$ および $6.4 \sim 7.6$)、クリノブロライト (Clinoptilolite: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 8.5 \sim 10.5$)、エリオナイト (Erionite: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 6.8 \sim 7.4$)、フォジャサイト (Faujasite: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4.2 \sim 4.6$)、モルデナイト (Mordenite: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 8.8 \sim 10.0$)、フィリップサイト (Phillipsite: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.6 \sim 4.4$) 等が挙げられる。これらの典型的な天然ゼオライトは本発明に好適である。一方合成ゼオライトの典型的なものとしては A 型ゼオライト ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

-7-

持能が高い。また Ag^+ 、 Cu^{2+} および Zn^{2+} に対する選択性が大きい利点もある。かかる事実は、本発明のゼオライトを子育成形体を目的として各種の金属イオンを含有する母体や、水中で使用する時でも Ag^+ 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} がゼオライト母体中に安定に長期間保持され、持能力が長期間持続されることを意味している。

加えて、前記ゼオライトに、その交換容量が大きく、持能力を有する Ag^+ 、 Cu^{2+} および Zn^{2+} の持能量を大きくしうる利点がある。また本発明のゼオライトを子育成形体の使用目的に応じて、ゼオライト固体粒子に含有させる Ag^+ 、 Cu^{2+} および Zn^{2+} はの交換が容易にイオン交換で行なえる利点である。

セオライト (海水ゼオライト基準) 中に含むる金属の量は、母地については 8.0 質量% 以下が好ましく、より好ましい範囲は 0.001~5 質量% にある。一方本発明で使用する母地および母地については金属ゼオライト (海水ゼオライト基準) 中に含むる金属の量は 8.5 質量% 以下が

= 1.4~2.4)、X 型ゼオライト ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2 \sim 8$)、Y 型ゼオライト ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 8 \sim 6$)、モルデナイト ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 9 \sim 10$) 等が挙げられるが、これらの合成ゼオライトも本発明のゼオライト素材として好適である。

金属イオンはゼオライト系固体粒子にイオン交換反応により保持されなければならない。イオン交換によらず単に吸着あるいは付着したものでは持能効果およびその持続性が不充分である。ゼオライトと銀、銅、亜鉛等の抗酸性金属イオンとの結合力は、活性炭やアルミナ等の吸着物質に単に物理吸着により保持させる方法と異なり、極めて大きい。従つてかかる金属ゼオライトを含有する成形体の強力な持能能力と、その長時間持続性は本発明の特徴的利点として特記すべきものである。例えば A 型ゼオライト、X 型ゼオライト、Y 型ゼオライト、チャバサイト中のイオン交換可能な金属イオン (Na^+) は容易に Ag^+ 、 Cu^{2+} または Zn^{2+} とイオン交換を行なつて、ゼオライトの母体中に持能金属イオンを保持し、且つそれの保

-8-

好ましく、より好ましい範囲は 0.01~1.5 質量% にある。銀、銅および亜鉛イオンを併用する場合、金属イオンの合計量は金属ゼオライト (海水ゼオライト基準) に対し 8.5 質量% 以下でよく、好ましい範囲は金属イオンの構成比により左右されるが、およそ 0.001~1.5 質量% にある。

また、銀、銅、亜鉛以外の金属イオン、例えばナトリウム、カリウム、カルシウムあるいは他の金属イオンが共存していても持能効果をさまたげることはないので、これらのイオンの残存又は共存は何らさしつかえない。

ゼオライトの形状は粉末粒子状が好ましく、粒子径は用途に応じて適宜選べばよい。厚みのある成形体は、例えば各種容器、パイプ、栓状体あるいは太デニールの繩等へ適用する場合は数ミクロン~数 10 ミクロンあるいは数 100 ミクロン以上でよく、一方細デニールの繩やフィルムに適用する場合は 5 ミクロン以下、特に 2 ミクロン以下であることが望ましい。

本発明で使用する海水充満ポリエチレンは、各

のポリエスチル、例えばポリエチレンテレフタレート或いはポリブチレンテレフタレートを親水化したものである。親水化させるに2つの方法がある、その一つは、水との親和性のある物質を共重合成分として、本発明に用いられるポリエスチル共重合分子体に導入することである。適当な共重合割合としては、分子量が10,000以下、好ましくは4,000以下、更に好ましくは2,000以下のポリエチレングリコール及び/又はスルホイソフタル酸ソーダである。共重合比率は、ポリエチレングリコールの場合は、共重合体に対し少なくとも2重量%以上、好ましくは4重量%以上、20重量%以内である。スルホイソフタル酸ソーダの場合には、無成分に対し1モル%以上、好ましくは2モル%以上、20モル%以内である。限度を定めて共重合すると、成形体としての機械的・物理的性質を維持できなくなる。更にポリエチレングリコール及びスルホイソフタル酸ソーダを併用すると効果的である。

親水化の2の方法は、親水性共重合ポリマ

ー中の比率がポリエチレングリコールの場合には、少なくとも2重量%以上、好ましくは4重量%以上、20重量%以内となる様に、又スルホイソフタル酸の場合には、酸成分に対し1モル%以上、好ましくは2モル%以上、20モル%以内となる様に選べば良い。限界以上に比率をあげると、成形体としての機械的性質を維持できない。更にポリエチレングリコール及びスルホイソフタル酸ソーダを併用すると効果的である。

いずれの方法で親水化させたにせよ、親水性共重合体たとえドデシルベンゼンスルホン酸ソーダの如き、親水性剤を5重量%以内の範囲で併用することもできる。

本発明の成形体において、放熱作用を有する金属オノンを保持しているゼオライト系固体粒子が含める割合は0.01～6.0重量%（無水ゼオライト基質）が好ましい。前記の下限以下の場合には放熱効率の点で不満足である。一方前記の上限値を越えてても放熱効率には不適である上に、成形体の耐熱性が大きくなり、成形体としての用途

ーを、ポリエスチル系成形体の成形時にポリマープレンドとして導入することである。例えば、ポリエチレンテレフタレート成分が8重量%と分子量10,000のポリエチレングリコール9.2重量%とからなるポリエスチルエーテルを、ポリエチレンテレフタレート又はポリブチレンテレフタレートとポリマープレンドの上、成形体を成形する方法である。抗菌性を有するゼオライト系固体粒子が、親水成分リフチナポリマー中に予め分散されていた上で、成形時にポリマープレンドするならば、更に効果的である。又、抗菌性を有するゼオライト系固体粒子を、親水成分リフチナポリマー内に予め分散させておき、成形時にポリエスチルとブレンドする際、ゼオライトを含むポリマーを細く筋状に無数生ぜしめるならば、特に有効となる。第2の方法において用い得る親水性共重合ポリマーとは、分子量が10,000以下、好ましくは4,000以下、更に好ましくは2,000以下のポリエチレングリコール、スルホイソフタル酸ソーダである。共重合比率は、最終の親水性ポリエスチ

-12-

ーが限定される。かかる観点からより好ましい含有量範囲は0.05～4.0重量%であり、さらに本発明の粒子含有成形体を複数化して用いる場合には、0.05～1.0重量%の範囲が好適である。

添加混合の時期および方法は特に限定されるものではない。例えば単純モノマーに添加混合後重合する方法、反応中間体に添加混合する方法、混合終了時のポリマーに添加混合する方法、ポリマーベレクトに添加混合して成形する方法、他の適当なビヒクルに予め分散させておき、成形時に注入導入する方法、成形用ドープ、例えは熱可塑性樹脂へ添加混合する方法などがある。以下では簡単のために、これら的方法を単に「成形体に添加混合する」と云う。单に用いる高分子体の純度、工場上の特徴などに応じて最適の方法を採用すればよい。通常、成形直前に添加混合する方法が好適である。しかしながら粒子の分散のためにモノマーに添加混合することが好ましい場合もある。また該企画ゼオライトは成形体に添加する前に焼成処理を行う。焼成条件は実用上は適当で、100℃

～500℃の範囲で適宜選べばよい。好ましい乾燥条件は乾燥下、100～850℃である。

本発明のゼオライト粒子含有成形体はポリエスチルを主体としているため、様々な形状、大きさに成型することが可能である。例えば粒状体、フィルム、織物、各種容器、パイプその住生活の成形体が可能であって、機動力を必要とする用途に極めて広範囲に利用することができる。

本発明のゼオライト粒子含有成形体は、例えば成形触媒、安定剤、脱水剤、増白剤、有機又は無機の顔料、無機フィラー及び各種可塑剤などを含有していくてもよい。さらに液体や有機溶剤を含有していくてもよい。

金剛-ゼオライトの成形体内での分布のさせ方も適宜工夫すればよいが、前述したように本発明の成形体の機動力は主として成形体の表面付近の金剛イオンの量に左右されると考えられることから、例えば多層構造にしてその外層に本発明のゼオライトを含有せしめる方法がある。鍛造の場合には、公知のコンショゲート切削技術を利用して

-15-

筋型は細菌類についてはMueller Hinton 培地を、また真菌についてはサブロー培地を使用した。被検菌は生理食塩水に10⁸個/ml 混合させ、培地に0.1 ml コンラージュで分散させた。次に被検ディスクをその上に盛りつけた。

抗動力の判定に際して、細菌類の場合は87℃で18時間保持して培養後、阻止帯形成の有無を観察し、一方真菌類の場合は80℃で1時間保持して培養後阻止帯の有無を観察した。

実施例1～9及び比較例1～6

市販の合成のA型ゼオライト、X型ゼオライト、Y型ゼオライト及び天然モルデナイトを粉碎し、平均粒径0.6～1.5 μm、比表面積180～900 m²/g のゼオライト4種を得た。

これらゼオライト粉末各250gを天々、1/10 M硝酸銀水溶液(I)、1/20 M硫酸銅水溶液(II)あるいは2M氯化銀水溶液(III)各1mlに加えて得られた混合物を、室温で5時間((I)、(II)の場合)あるいは60℃附近で5時間((III)の場合)攪拌した。かかるイオン交換により得られた銀ゼオラ

イト-さや型新面系のさや成分に抗動性の金剛-ゼオライトを含有せしめる事が出来る。

また、本発明のゼオライト粒子含有成形体からなる成形体は、同種及び異種の成形体と複合、又いは複合して使用することができる。例えば鍛造の場合であれば、金剛-ゼオライトを含有しない被検と混じ、混はあるいは交換、交換することにより、成形や機械を広く変更した抗動性被検構造とすることが可能である。

(実施例)

以下、本発明の実施例について述べる。実施例中、殺菌効果の評価は以下の試験方法によって行った。

〈抗動力の評価試験方法〉

ディスク法による抗動力試験を行なつた。すなわちゼオライト粒子含有成形体を直径20mmのディスクに切削し、被検ディスクとした。被検菌としては細菌類ではEscherichia coli、Pseudomonas aeruginosa、Staphylococcus aureusを用い、真菌類ではCandida albicansを用いた。

-16-

イト、銀ゼオライトあるいは銀ゼオライトを遠心分離により回収し、水洗して過剰の銀イオンを除去した後、100～105℃で乾燥してから粉碎し粉砕粉を得た。かくして得られた銀ゼオライトを第1表に示す。

比較対照例として、A型ゼオライト未乾燥粉末250gを天々、1M硝酸銅水溶液1mlを加え、室温で5時間攪拌した。次いで吸引が過後、銀イオンがなくなるまで水洗し、100～105℃で乾燥粉砕した所、得られた銀-A型ゼオライトにはCu₂(SO₄)(OH)₄が折出混入していた。

又、比較対照例として、前記の金剛付与を全くしていないゼオライトも、105℃で乾燥、再粉碎したものを得た。

次に、上記各種銀ゼオライトを銀下200℃で7時間乾燥して、以下の粉末試験に供した。うち、フェノール/四塩化エタン(6/4)混合溶媒中で20℃で測定した揮散熱度0.640のオクタヒドロフタレート銅オクタヒドロフタレート(PETと略す)、又同揮散熱度が0.620で、分子量500

のポリエチレングリコール(第一工業製薬製)を7質量%共重合したポリエチレンテレフタレートの乾燥チップ(EDPと略す)、更に同量の粘度が0.650で、スルホイソフタル酸ソーダを8.6モル%共重合したポリエチレンテレフタレートの乾燥チップ(CDPと略す)、及び、相対粘度2.50のポリブチレンテレフタレートチップ(PBTと略す)の各々に、前記既報金属ゼオライトを6質量%含有する様に添加して280℃で併給混合法ガット状に押出して、冷却切断し20種のマスターチップを得た。次いで該マスターチップ及び該金属ゼオライト未添加のポリスチレンテレフタレートチップを180℃で成形下にて、水分率0.01%以下となる迄乾燥後、1対2の割合で押出機に供給して紡糸・延伸し、丸断面の7.5デニール24フィラメントの延伸糸を得た。また対照として、金属ゼオライトを含まない通常のポリエチレンテレフタレートの7.5デニール24フィラメントの延伸糸を試作した。

これら延伸糸、次々2本合糸して角型紡錘した

-19-

第1表

合計-ゼオ ライト 略号	ゼオライト		金属イオン		
	種類	粒子径 (μ)	比表面積 (m ² /g)	種類	含有率 (質量%)
I-A	A型	0.9	620	鈸	2.28
II-A	・	・	・	鈸	0.88
III-A	・	・	・	亜鉛	5.7
I-X	X型	1.6	880	鈸	2.48
I-Y	Y型	0.6	892	・	2.19
I-M	セラライト	1.4	180	・	1.18
对照イ	A型	0.9	620	鈸	12.8
对照ロ	・	・	・	なし	なし

-20-

後、Escherichia coli, Pseudomonas aeruginosa, Staphylococcus aureus, Candida albicansに対する抗熱力を測定した。更に、該織物をJIS L-0217(150法)に準じて20回洗濯した後の抗熱力を調べた。これら洗濯性能試験の結果を第2表に示す。

第2表から明らかな通り、イオン交換により鈸、亜鉛を保持した金属ゼオライトを2.0質量%添加した親水性ポリエスチルの筒網布は、洗濯前、洗濯20回後においても充分な抗熱性を有していた。これに対し、P E T或いはP B Tの筒網布の場合には20回洗濯後の抗熱性は消失していた。又、イオン交換によらず、鈸を付与しめた金属ゼオライト比較对照(1)においては洗濯前でも充分な抗熱力はなかった。

以白

以白

第 2 表

実験番号	材料組合せ	金属性-セオライト ポリエスチル	拭き性能							
			Escherichia coli		Pseudomonas aeruginosa		Staphylococcus aureus		Candida albicans	
			洗浄前	20回目	洗浄前	20回目	洗浄前	20回目	洗浄前	20回目
実験1	I-A	EDP	○	○	○	○	○	○	○	○
2	II-A	-	○	○	○	○	○	○	○	○
3	III-A	-	○	○	○	○	○	○	○	○
4	I-X	-	○	○	○	○	○	○	○	○
5	I-Y	-	○	○	○	○	○	○	○	○
6	I-M	-	○	○	○	○	○	○	○	○
比較例1	对照イ	-	△	×	△	×	△	×	△	×
2	对照ロ	-	×	×	×	×	×	×	×	×
実験7	I-A	CDP	○	○	○	○	○	○	○	○
8	II-A	-	○	○	○	○	○	○	○	○
9	III-A	-	○	○	○	○	○	○	○	○
比較例8	对照イ	-	△	×	△	×	△	×	△	×
4	I-A	PET	△	×	△	×	△	×	△	×
5	II-A	-	△	×	△	×	△	×	△	×
6	I-A	PBT	△	×	△	×	△	×	△	×

表中の○は阻止帯あり、△はパラクキ又は若干の阻止帯あり、×は阻止帯なしを示す。

-22-

(明の効果)

以上の如く、本発明は、成形時の抗菌性能のパラクキがなく、且つその性能の長期持続性に優れた成形体であった。

出願人 設 織 株 式 会 社
カネボウ合織 株式会社